

Opredelitev izbranih usnjarskih polimernih mastilnih sredstev

Characterization of Selected Polymer Fatliquoring Agents for Leather

V. Makovec-Črnilogar¹, IUV-Raziskovalna enota, Vrhnika
I. Anžur, Kemijski inštitut Ljubljana
S. Orešnik, A. Gantar, IUV-Raziskovalna enota, Vrhnika

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Polimerna mastilna sredstva so specialna usnjarska pomožna sredstva, ki se med "mokrim" dodelavnim postopkom vežejo na usnjeno snov in imajo polnilne, mastilne in hidrofobirne učinke. V osnovi so modificirani vodorazredljivi polimeri z nizko molsko maso. Vzorcem štirih izbranih polimernih mastilnih sredstev smo določili suho snov, žarino in ugotavljali topnost v organskih topilih. Okvirno kemijsko sestavo smo določili z infrardečo spektroskopijo (IR) ter ¹H in ¹³C jedrsko magnetno resonanco (¹H in ¹³C NMR). Ugotovili smo, da so analizirana mastilna sredstva polimeri akrilnega tipa z različnimi stranskimi skupinami.

Ključne besede: usnjarstvo, polimerna mastilna sredstva, opredelitev

Polymer fatliquoring agents are a special type of leather auxiliary agents. During "wet" finishing operations they can be bonded onto leather substance giving fatliquoring, filling and hydrophobic effects. Mainly, they are modified aqueous polymers of low molecular weight. Four commercial types of polymer fatliquoring agents were characterized by determination of dry matter, ash and the solubility in organic solvents. Chemical composition were estimated on the basis of infrared (IR) and ¹H in ¹³C NMR analysis. It was found that analysed fatliquoring agents are basically acrylic polymers with different side groups.

Key words: leather, polymer fatliquor agents, characterization

1 Uvod

Maščenje je pomemben dodelavni postopek pri proizvodnji usnja, ki vpliva na mehko, polnost, vodoodbojnost, prožnost ter svetlobno in toplotno obstojnost gotovega usnja.

Polimerna mastilna sredstva so nova generacija usnjarskih mastilnih sredstev, ki z bolj ali manj izrazitim mastilnim, polnilnim in hidrofobirnim delovanjem združujejo učinkovitost več standardnih pomožnih sredstev. Značilno zanje je tudi, da se kovalentno vežejo na usnjeno snov in da so njihovi učinki trajni.

Osnovne lastnosti polimernih mastilnih sredstev in njihovo specifično delovanje je opredeljeno z monomerno sestavo, s stranskimi skupinami in z vrsto modifikacije¹⁻⁴.

Namen našega dela je bil štirim izbranim polimernim mastilnim sredstvom istega proizvajalca opredeliti kemijsko sestavo in nekatere lastnosti in na tej osnovi predvideti njihove učinke na usnjo.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Opis vzorcev

PMS-1

Mlečno bela vodna disperzija razredljiva z vodo, aktivna snov: 36%, pH: 5,5, po sušenju na zraku nastane krhek, prozoren film.

PMS-2 in PMS-3

Mlečno beli vodni disperziji razredljivi z vodo, aktivna snov: 35%, pH: 5,5, po sušenju na zraku ostane lepljiva snov.

PMS-4

Pastozna snov, ki se emulgira z vodo pri temperaturi 40-50°C, aktivna snov: 36%, pH: 7,5, po sušenju na zraku nastane bel prah.

2.2 Metode opredelitve

Vzorcem smo določili:

- suho snov po Heidbringku⁵ pri temperaturi 105°C,
- topnost sušine pri sobni temperaturi in pri 105°C v topilih različne polarosti (kloroform, tetrahidrofuran, metiletilketon, metanol in destilirana voda),

¹ Vesna MAKOVEC-ČRNILOGAR, dipl.inž.kem.tehn.
Industrija usnja Vrhnika-Razisk. enota
1360 Vrhnika, Tržaška cesta 31

- ostanek po žarjenju pri temperaturi 700°C,
- kemijsko sestavo in strukturo z infrardečo spektralno analizo (IR) in jedrsko magnetno resonanco (^1H in ^{13}C NMR).

IR analiza:

Instrument: Perkin-Elmer FTIR 1725X

Analizirali smo sušine pri sobni temperaturi in pri 105°C; tople vzorce smo za analizo pripravili z nanosom raztopine na NaCl ploščico, netopne pa tabletirane s KBr.

Značilne trakove IR spektrov smo asignirali s tabelami⁶, za identifikacijo IR spektrov pa smo uporabili referenčne spektre v katalogu Hummel-Sholl^{7,8}.

NMR analiza:

Instrument: VXR-300

Analizirali smo sušine pri sobni temperaturi raztopljene v devteriranem kloroformu. Spektre smo posneli pri temperaturi 35°C, kot interni standard samo uporabili tetrametilsilan. Strukturo smo določili na osnovi primerjave s spektri iz literature⁸⁻¹¹, izmerili in izračunali smo kemijske premike ter iz ^1H spektrov izračunali deleže posameznih sestavin.

3 Rezultati in diskusija

3.1 Suha snov in žarina

Rezultati so v tabeli 1.

Tabela 1: Suha snov po Heidbringku in žarina
Table 1: Dry matter by Heidbringk and ash content

	PMS-1	PMS-2	PMS-3	PMS-4
suha snov (%)	35,7	34,90	35,75	29,28
žarina (%)	2,73	1,39	1,32	5,43

Pri vzorcih PMS-1, 2 in 3 je izmerjena suha snov praktično enaka navedeni vsebnosti aktivne snovi, le pri vzorcu PMS-4 je razlika večja; isti vzorec odstopa tudi po večji vsebnosti neorganskih sestavin.

3.2 Topnost

Topnost sušine pri sobni temperaturi je navedena v tabeli 2, topnost sušine pri 105°C pa v tabeli 3. Popolnoma sta topni le sušini pri sobni temperaturi vzorca PMS-1 (v kloroformu, tetrahidrofuranu in metanolu) in PMS-2 (v kloroformu) ter sušina pri 105°C vzorca PMS-2 (v kloroformu).

Tabela 2: Topnost sušin pri sobni temperaturi v različnih topilih
Table 2: Solubility of dry matter on room temperature in different solvents

	PMS-1	PMS-2	PMS-3	PMS-4
kloroform	topno	topno	motno	bistra raztopina in netopni del
tetrahidrofuran	topno	motno	motno	bistra raztopina in netopni del
metiletilketon	bistra raztopina in netopni del	motno	motno	bistra raztopina in netopni del
metanol	topno	mlečno bela emulzija	netopno	delno topno
destilirana voda	delno se emulgira	mlečno bela emulzija	mlečno bela emulzija	netopno, emulzija pri 40°C

Tabela 3: Topnost sušin pri 105°C v različnih topilih
Table 3: Solubility of dry matter on 105°C in different solvents

	PMS-1	PMS-2	PMS-3	PMS-4
kloroform	motno	topno	motno	bistra raztopina in netopni del
tetrahidrofuran	motno	motno	motno	bistra raztopina in netopni del
metiletilketon	motno	motno	motno	bistra raztopina in netopni del

3.3 IR analiza

IR spektri sušin pri sobni temperaturi in pri 105°C so pri vseh vzorcih skoraj enaki. Na sliki 1 so IR spektri sušin prikazani pri sobni temperaturi. Pri vseh se pojavljajo trakovi, karakteristični za skupine CH, CH₂, CO (kislinski in estrski), COOR, pri vzorcu PMS-4 pa še COO⁻ (karboksilat).

Na osnovi referenčnih spektrov smo ugotovili, da je vzorec PMS-1 verjetno kopolimer akrilne kisline in akrilnega estra, vzorec PMS-2 kopolimer na osnovi etil-, butil- ali izobutilakrilata, vzorec PMS-3 pa kopolimer akrilne kisline in nekega akrilnega estra. IR spekter vzorca PMS-4 je nekoliko drugačen; vzorec je pretežno v obliki soli akrilne kisline in verjetno tvori kopolimer z butilakrilatom ali hidroksibutilakrilatom.

Pri vseh IR spektrih so še neidentificirani trakovi, ki kažejo na različne modifikacije.

IR spektri žarin vseh vzorcev so prikazani na sliki 2. V vseh spektrih se pojavljajo trakovi značilni za karbonat (pri valovnih številih 2497, 1776, 1442, 881, 700 cm⁻¹) in sulfat (pri valovnih številih 1140, 996, 624 cm⁻¹), razmerja med njimi pa so različna.

3.4 ^{13}C in ^1H NMR analiza

– vzorec PMS-1

Analizirani vzorec je kopolimer akrilne kisline in 2-etilheksilakrilata (sliki 3 in 4). Ugotovitve smo potrdili tudi z izmerjenimi in izračunanimi kemijskimi premiki⁶. Pri 29,22 in 29,614 ppm sta v spektru dva intenzivna trakova, ki ju nismo identificirali.

Iz ^1H NMR spektra smo izračunali, da je delež akrilne kisline 35,3%, delež 2-etilheksilakrilata pa 64,7%.

– vzorec PMS-2

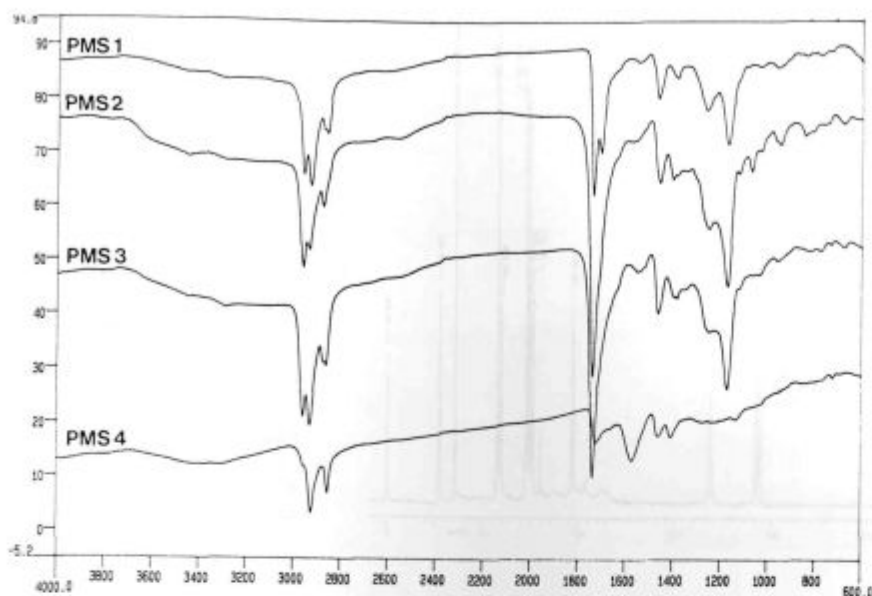
Analizirani vzorec je v osnovi kopolimer akrilne kisline in butilakrilata; v spektru so tudi značilni signali za polietilenglikol. Za kontrolo smo posneli ^{13}C in ^1H NMR spektra vzorca polietilenglikolmonostearata in ugotovili, da vzorec PMS-2 vsebuje polietilenglikoldistearat. To smo potrdili še z izračunom kemijskih premikov opredeljenih struktur.

– vzorec PMS-3

Rezultati analize kažejo, da je vzorec PMS-3 v osnovi kopolimer akrilne kisline in 2-etilheksilakrilata z dodatkom polietilenglikoldistearata (kot PMS-2). Primerjava izmerjenih in izračunanih vrednosti kemijskih premikov opredeljenih struktur je navedene rezultate potrdila.

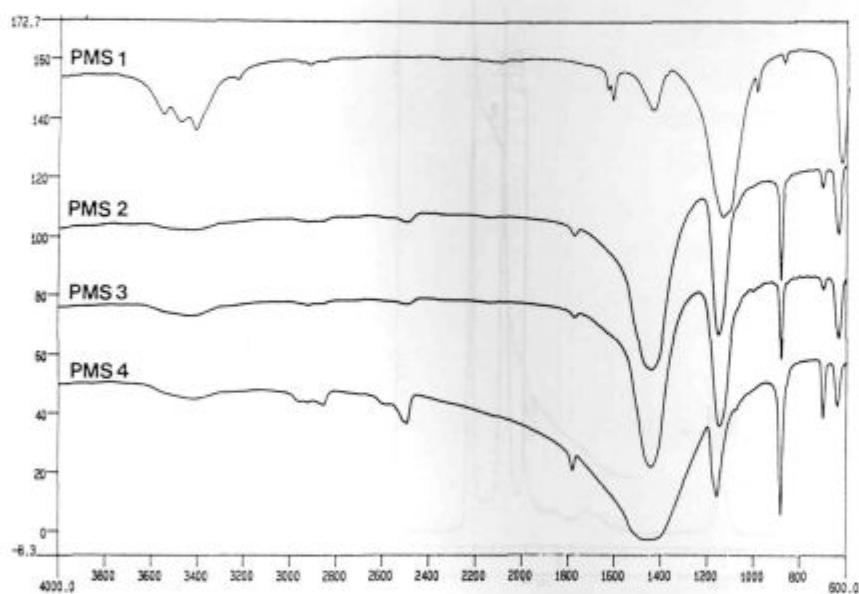
– vzorec PMS-4

^{13}C in ^1H NMR spektra sta bila zaradi slabe topnosti vzorcev v kloroformu šibka in smo iz njiju ugotovili le prisotnost etanola, medtem ko akrilne kisline in estrov nismo ugotovili.



Slika 1: IR spektri sušnih vzorcev PMS-1,2,3 in 4

Figure 1: IR spectra of dried samples PMS-1,2,3 and 4



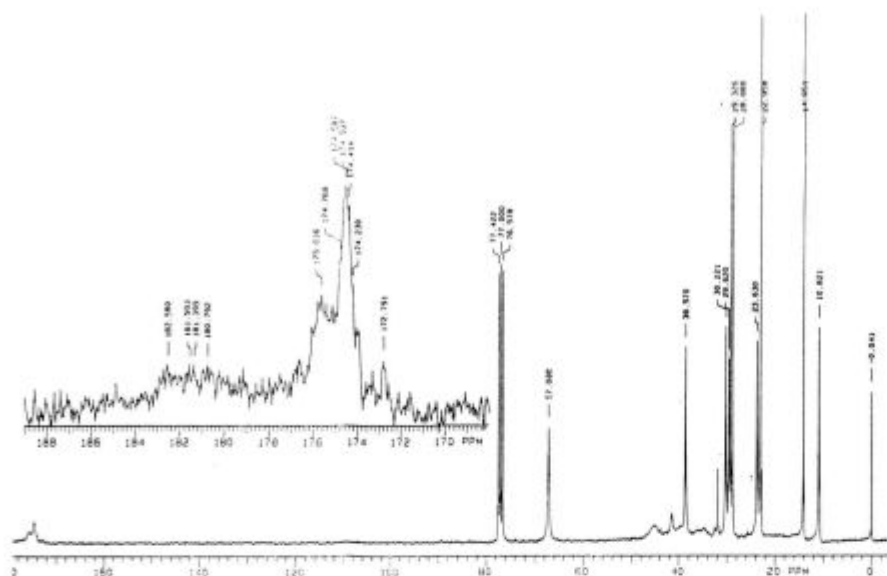
Slika 2: IR spektri žarin vzorcev PMS-1,2,3 in 4

Figure 2: IR spectra of ash samples PMS-1,2,3 and 4

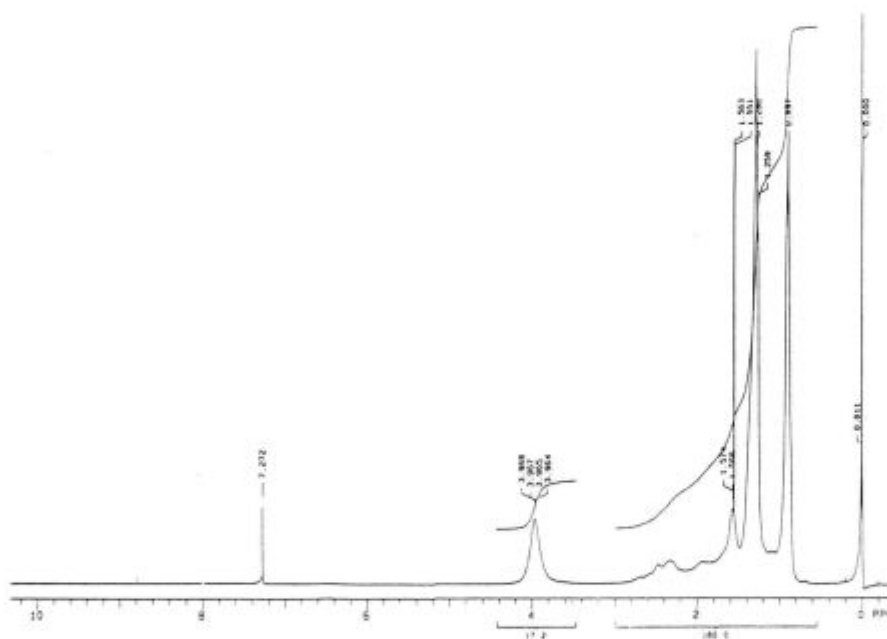
4 Ugotovitve

Rezultati analiz kažejo, da so vzorci PMS-1, 2 in 3 podobni; v osnovi so kopolimeri akrilne kisline in estra akrilne kisline, vzorca PMS-2 in 3 pa vsebujeta še polietilenglikoldistearat. Vzorec PMS-4 se od prejšnjih razlikuje po slabi

topnosti in po večji vsebnosti neorganskih snovi. Če je osnova polimerna akrilna kislina, kar kaže IR analiza, je v obliki soli. Teh ugotovitev pa z NMR analizo nismo mogli potrditi. Glede na različno kemijsko sestavo pričakujemo tudi različne vplive na usnju, kar smo preverili s polindustrijskimi poskusi maščenja svinjskega usnja.



Slika 3: ^{13}C NMR spekter sušine vzorca PMS-1
Figure 3: ^{13}C NMR spectrum dried sample PMS-1



Slika 4: ^1H NMR spekter sušine vzorca PMS-1
Figure 4: ^1H NMR spectrum of dried sample PMS-1

5 Literatura

- ¹ Knaflig F., XIX. Congress IULTCS, Melbourne, 1987 (referat)
- ² Sheng, L., Deqing, Zonghui L., Shuying, JALCA 84, 1989, 79
- ³ Ward G. J., Leather 191, October 1989, 39
- ⁴ Barlow J. R., Lesko P. M., JALCA 88, 1993, 217
- ⁵ Zeidler B., Bleisch G., Laboratoriumsbuch fuer Lack- und Anstrichmittel-Industrie, Wilhelm Knapp Verlag, 1948
- ⁶ Pretsch C., Siebl, S., Tables of spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds, Springer-Verlag, Berlin, 1989
- ⁷ Hummel O., Scholl F., Atlas der Polymer und Kunststoffe Analyse, Band 1, Verlag Chemie, 1984
- ⁸ Hummel O., Scholl F., Atlas der Polymer und Kunststoffe Analyse, Band 2, Verlag Chemie, 1984
- ⁹ Malavašič, T., Vizovišek, I., Žigon, M., Kinetika kopolimerizacije vinilnih monomerov, KIBK, Ljubljana, 1980
- ¹⁰ Pham, Q. T., Petranel R., Watan, H., Proton and Carbon NMR spectra of Polymers, Vol. 2, Wiley and Sons, London, 1983
- ¹¹ Adam G., Magistrsko delo, Cepljenje granulata gume iz polibutadienskega kavčuka, Ljubljana, 1988